

# BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-142838  
(43)Date of publication of application : 29.05.1998

---

(51)Int.CI. G03G 9/087  
G03G 9/097  
G03G 9/09  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 09-245413 (71)Applicant : RICOH CO LTD  
(22)Date of filing : 10.09.1997 (72)Inventor : YAMASHITA YUJI

---

(30)Priority

Priority number : 08240428 Priority date : 11.09.1996 Priority country : JP

---

**(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND ITS PRODUCTION**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a toner which has good storage property and extremely little odor and which gives a high transfer rate of a transferred image with little voids in characters.

**SOLUTION:** This electrophotographic toner essentially consists of toner particles which consist of at least a resin, a coloring agent and a fluidizing agent. The toner contains  $\leq 100$  ppm volatile org. component and has 100 to 150 average sphericity degree. In the electrophotographic toner essentially consisting of toner particles which consist of a resin, a coloring agent and a fluidizing agent, the fluidizing agent is substantially not present except for the surface of the toner particles.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.10.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-142838

(43)公開日 平成10年(1998)5月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 9/087  
9/097  
9/09  
9/08

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08  
3 8 1  
3 3 1  
3 3 3  
3 4 4  
3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-245413  
(22)出願日 平成9年(1997)9月10日  
(31)優先権主張番号 特願平8-240428  
(32)優先日 平8(1996)9月11日  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
(72)発明者 山下 裕士  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 極めて臭いが少なく保存性が良好であり、転写された画像の転写率が高く、文字抜けの少ないトナーを得る。

【解決手段】 少なくとも、樹脂、着色剤、流動化剤とからなるトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーにおいて、揮発性有機物成分が100 ppm以下であり平均球形度が100から150であることを特徴とする電子写真用トナー、また、少なくとも、樹脂、着色剤、流動化剤とからなるトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーにおいて、流動化剤がトナー粒子表面以外に実質的に存在しないことを特徴とする電子写真用トナー、及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、樹脂、着色剤、流動化剤とからなるトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーにおいて、揮発性有機物成分が100 ppm以下であり平均球形度が100から150であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】前記流動化剤が、トナー粒子表面以外に実質的に存在しないことを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項3】すべてのトナー粒子内部にボイドの存在しない請求項1、2のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項4】トナー粒子表面に樹脂以外の構成成分が存在しないことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項5】帶電制御剤をトナー粒子表面に固着させたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項6】流出開始点より10℃高い温度で加熱した時の溶融粘度が5000 Pa·s以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項7】軟化温度が50℃以上かつ流出開始温度が110℃以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項8】トナー粒子を構成する樹脂がポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真用トナー。

【請求項9】少なくとも樹脂と着色剤からなる一次粒子を作成してからトナーを作成する方法において、分散剤が含まれる、樹脂を溶解しない液体中に該一次粒子を分散した後、加熱し、冷却することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項10】トナーの軟化点近傍で加熱することを特徴とする請求項9に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項11】前記一次粒子の加熱時または冷却後、帶電制御剤を含む組成物を加え、その際、樹脂を溶解または膨潤する液体を添加することを特徴とする請求項9に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項12】前記一次粒子を、(a)水が含まれる液体中に分散するゾーン、(b)該分散液を流動させながら加熱するゾーン、(c)離型剤組成物及び/又は帶電制御剤組成物を粒子表面に固着させるゾーン、(d)得られた粒子分散液を洗浄、乾燥するゾーンを備えた連続式処理工程からなる請求項9に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項13】前記一次粒子を水が含まれる液体中に分散した後、加圧下で加熱し、冷却することを特徴とす

る請求項9に記載の重合体粒子の製造方法。

【請求項14】少なくとも樹脂と流動化剤を含む不定形の一次粒子を用意し、該粒子を分散剤の存在下、樹脂を溶解しない液体中に分散した後、加熱することを特徴とする請求項9に記載の重合体粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高解像度、高画質が要求される電子写真用トナー及びその製造方法並びに重合体粒子の形状制御方法に関する

## 【0002】

【従来の技術】近年の電子写真方式のデジタル化に伴つてさらに高品位、高画質の画像を再現する現像剤が求められている。また、プレゼンテーション用資料、コンピューターやデジタルカメラ、スキャナー等で作成したデジタル画像をアウトプットする頻度も高くなり、フルカラー画像のハードコピーを作成するためのフルカラー複写機やフルカラープリンターも増加の一途をたどっている。さらに家庭やオフィスでのコンピューターのパーソナル化に伴つて、それら機器の小型化、低コスト化、廃棄物をできるだけ少なくしようという試みや、リサイクル性を上げようとする試みも、盛んに行われている。

【0003】通常、このような画像を形成する電子写真用トナーとしては、着色剤等のトナー特性付与剤の含まれた樹脂塊を高速の気流中で粉碎し、微粒子化した後に必要な粒度を有する部分のみを分級して取り出す製造方法が用いられている。高品位、高画質の画像を得るために、トナーの粒子径を小さくしたり、その粒度分布を狭くしたりすることにより改良が図られているが、上述の粉碎法による製造方法ではその粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は層厚規制ブレードや摩擦帶電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生するために画像品質が低下するという現象が発生している。

【0004】また、その形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動性付与剤を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

【0005】さらに、フルカラー画像を作成するために多色トナーにより形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、不定形の形状による転写性の悪さから転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。一方、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけの無い高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が

图れ、廃棄トナーも無くなるというメリットも同時に有している。

【0006】これに対し、水中でモノマーと着色剤等のトナー構成剤材料などからなる油滴を形成させ、重合して粒子化する、いわゆる懸濁重合によってトナーを作ろうという試みがある。確かにこの方法によれば、得られる粒子は真球状の形状を示すため、上述の粉碎方式によって得られるトナーの不定形から来る形状のデメリットはある程度改良することができる。しかし、逆に形状を任意に調整して例えれば、転写性とクリーニング性を同時に満足するような球形と不定形の中間のような任意の形とすることは難しい。

【0007】さらに、懸濁重合では重合工程において、モノマーからポリマーへの転化率を上げる必要があり、このためには長時間の重合時間を必要とする。また水から分離したある程度湿った粒子を乾燥する際に水と共に粒子内部に残ったモノマーを除去しなければならないが、ポリマー中に残ったモノマーは特に除去が困難である。それは、通常トナーは100°C以下の温度で粒子同士が融着してしまうので乾燥温度に限界があるからである。このように、高温で常圧での乾燥が困難な場合は低温での減圧乾燥を行わなければならないが、それでも長時間の処理が必要であり、乾燥コストも大きなウェイトをしめることになる。その場合において、乾燥が不十分であれば、高温で保存中にトナーの粒子同士が接着しあってブロッキングを起こし、またたとえブロッキングを起こさなくとも保存中に残ったモノマーが粒子表面にしみ出すことによって、帶電性の大きな変化が生じ、高品位な画像を形成するトナーは得られない。

【0008】またトナーを製造する場合には、一般に樹脂の合成に用いられている懸濁重合とは事情が異なり、最終製品としての求められるトナーの粒子径が非常に小さいため、界面の面積も広く、界面活性剤、無機微粒子分散剤、水溶性高分子保護コロイドなどの大量の分散剤が必要不可欠となる。そのため粒子表面に分散剤が残りやすく、特にトナーにとって最も重要な摩擦帶電性を支配するのは粒子表面であるため、高湿下での摩擦帶電性に悪影響を与え易い。したがって、粒子を洗浄することにより、分散剤による悪影響をできるだけ除きたいわけだが、このためには大量の洗浄水が必要であり、排水処理設備も大型化し、コストアップは避けられない。

【0009】そして、懸濁重合は微視的な塊重合反応とみなすことができるため、生成するポリマーの分子量を低く調整したり、分子量分布を狭く調整することは困難である。このことはフルカラートナーとする場合においては重要な問題となる。すなわち、フルカラー画像はその平滑性や透明性が重要な品質であり、トナーに用いる樹脂の分子量があまり高いと分子量の低い樹脂と同じ定着に必要なエネルギーでは期待する画像の平滑性や透明性は得られない。したがって、このような良好な定着性

を有する低分子量のポリエステルなどは水中での重縮合は困難で、懸濁重合トナー製造には利用することができない。

【0010】また、顔料などの着色剤は分散剤なしにはモノマーへの微分散が困難である。そのため分散剤を用いると良好な着色性は得られるが、製造されたトナーの帶電性に少なからぬ悪影響を示すこととなる。そればかりでなく、顔料の親水性が強いと、重合中に粒子界面に顔料が移動するため、良好な発色性やトナー特性を得ることはできない。

【0011】そして、懸濁重合により製造された重合体粒子は、球状のため流動性は良好であるが、トナーとして用いる場合はそれだけでは不十分で流動性向上剤微粒子と混合する必要がある。しかしながら、混合された流動性向上剤のすべての微粒子がトナー粒子表面に付着してその機能を発揮すれば申し分ないが、脱離したりもともと付着しない粒子が存在し、これが感光体を汚染したり、感光体に傷をつけたりする。さらには、クリーニングブレードを磨耗させその掻き取り能力を著しく低下させる原因にもなっている。

【0012】特開平7-181740号公報には、懸濁重合で作られたトナーに残存するモノマーや有機溶媒により樹脂が可塑化するために発生する離型剤の粒子表層への移動を防止するために、モノマーや残存溶媒のトナー中に含まれる量を規制したトナーを製造することが提案されている。しかし、これら揮発成分を減らしたり、完全になくす工夫はされておらず、通常の減圧脱気処理をすることにとどまっている。そして、重合率を上げる工夫もされておらず、できあがったトナーの保存性や帶電性への悪影響はなお残っている。

【0013】一方、以上述べてきた懸濁重合法によるトナー製造法とは別に、水性媒体中で球形のトナーを製造する方法もある。例えは樹脂や着色剤などのトナー構成成分を有機溶剤に溶解、分散させ、乳化して液滴形成の後、水および有機溶剤を乾燥して粒子を得る方法である。この方法では、粒子形状は球形のものが得られるが、形状を任意に調整して例え球形と不定形の中間のような任意の形とすることは難しい。そして、この方法でも樹脂に溶解する有機溶剤を使用する懸濁重合におけるモノマーと同じ問題が残っている。それどころか用いた有機溶剤は乾燥するまで消費されずそのまま残るため、量的にはモノマーを除去するよりも非常に多い。そのため乾燥途中の粒子は粘着性が高く、粒子同士の凝集を起こし、粗大粒子が発生しやすい。たとえ低沸点溶剤を用いたとしても、トナー内部から除去するには長時間の乾燥処理が必要で、乾燥が不十分であるとトナーの保存性や帶電性に重大な影響がある。また粒子内部には溶剤の蒸発した痕跡である空洞（ボイド）が生じ易く、得られるトナーが脆く壊れやすくなる。画像形成装置の現像部内で壊れたトナーは微粒子を発生し、良好な画像

は得られない。また大量の溶剤を使用するため、溶剤の回収、再使用が必須となり工程の増加、コストアップの要因にもなる。

【0014】また、水中での液滴安定化のための分散剤を使用しなければならないが、これも懸濁重合トナーと変わることが無く同様な問題が発生し、残存する分散剤の影響や、大量の洗浄水が必要である。そのため、トナー用の樹脂として自己乳化性のものを用いれば、分散安定剤を極力減らしたり、場合によってはなくすこともできるが、粒子表面に偏在し易い自己乳化性の樹脂による帶電性への悪影響が発現する。使用可能な樹脂の種類は懸濁重合トナーほど狭くないが、非水溶性有機溶媒に溶解可能な樹脂という制限がつく。顔料などの着色剤の分散も分散剤なしには樹脂溶液への分散が困難な場合が多い。樹脂が溶液中で顔料等に吸着して安定化すれば良好に分散するが、必ずしもその様な保証はない。分散剤を用いた場合は懸濁重合トナーと同じように、帶電性への悪影響が生ずる。流動性向上剤の浮遊成分も懸濁重合トナーと同じように悪影響を及ぼす。

【0015】特開平7-325429号公報には、このような方法によるトナー製造法において残存有機溶媒量を規制することが記載されている。しかしそのような有機溶媒量にするためには、長時間の減圧脱気処理が必要で、乾燥時間を短縮するために、高温度で処理した場合は乾燥中に凝集しやすい。またトナー粒子内部にボイドの発生し、トナーが脆くなることや、樹脂が限定されること（非水溶性有機溶媒に溶解可能な樹脂）、大量の溶剤を使用しなければならない等の問題は未解決である。さらに分散剤を用いずに、顔料などの着色剤の微分散化は困難であり、形状は球状のものしか選択できないといった欠点を有している。

【0016】特開昭3-217850号公報には、上述の製造方法とは異なり、エポキシ樹脂を含む樹脂粒子に、逆極性のシリカを添加した後、樹脂粒子の構成成分を溶解しない液体中で、加熱して球形化処理しトナーを製造する方法が提案されている。しかし、加熱による粒子同士の融着を防ぐために、大量のシリカが必要で、しかも樹脂粒子とシリカの混合粉体は球形化処理媒体に、容易に濡れて分散することは困難であり、結局は液体中に分散できず、粒子同士の合一を招く。このように大量に用いたシリカは後に溶解し除去しなければならないことも記述されている。この発明では表面に付着させる流動化剤は少量でよく、また同極性の流動化剤の方が帶電特性的に好ましい。また、表面に固定化されるため浮遊の流動化剤が除かれる。しかし、これらの方法は球状の粒子だけではなく粒子形状を調節した粒子を得ようとしたものではなかった。そして、処理時間が長いことも工業的な連続処理を阻む要因である。さらに加熱により樹脂が軟化し、その構成成分が粒子表面から移動する現象を利用して、粒子表面に必要のないものは表面から内部

に移動させたり、必要なものは表面で補ったりして、トナーとしての特性を発揮させる工夫は何ら見られないといった欠点も有している。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の課題は、できた画像の転写率が高く、文字抜けがなく、そしてトナー単体として臭いのなく、また高温下で保存性の良い（ブロッキングしない）トナーを提供することにある。

10 【0018】本発明の第二の課題は、感光体の損傷のないトナーを提供することにある。

【0019】本発明の第三の課題は、画像かぶりのないトナーを提供することにある。

【0020】また、カラートナーの場合には鮮明なカラ一画像を得ることにある。

【0021】そして、かかる電子写真用トナーの性能を最大限引き出した一貫した連続処理工程が可能な低コストで製造できる製造方法を提供することにある。

【0022】揮発性有機物成分量と平均球形度との関係においてできた画像の転写率が高く、文字抜けがなく、そしてトナー単体として臭いのなくまた高温下で保存性のよい（ブロッキングしない）トナーが得られる。

【0023】具体的な効果については、トナー単体の臭いまたは保存性については揮発性有機物成分量によるところが大きい。できた画像の転写率ならびに文字抜けについては、トナーの球形すなわち平均球形度によるところが大きい。

【0024】感光体の損傷は、トナー表面の流動化剤の存在状態による。

30 【0025】画像かぶりは、トナー粒子表面の樹脂以外の構成成分、帶電制御剤のトナー表面への固着具合による。

【0026】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は以下の（1）～（14）である。

【0027】（1）少なくとも、樹脂、着色剤、流動化剤とからなるトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーにおいて、揮発性有機物成分が100ppm以下であり平均球形度が100から150であることを特徴とする電子写真用トナー。

40 【0028】（2）前記流動化剤が、トナー粒子表面以外に実質的に存在しないことを特徴とする前記（1）に記載の電子写真用トナー。

【0029】（3）すべてのトナー粒子内部にボイドの存在しないことを特徴とする前記（1）、（2）のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0030】（4）トナー粒子表面に樹脂以外の構成成分が存在しないことを特徴とする前記（1）～（3）のいずれかに記載の電子写真用トナー。

50 【0031】（5）帶電制御剤をトナー粒子表面に固着

させたことを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0032】(6) 流出開始点より10℃高い温度で加熱した時の溶融粘度が5000Pa·s以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0033】(7) 軟化温度が50℃以上かつ流出開始温度が110℃以下であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0034】(8) トナー粒子を構成する樹脂がポリエスチル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0035】(9) 少なくとも樹脂と着色剤からなる一次粒子を作成してからトナーを作成する方法において、分散剤が含まれる、樹脂を溶解しない液体中に該一次粒子を分散した後、加熱し、冷却することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【0036】(10) トナーの軟化点近傍で加熱することを特徴とする前記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0037】(11) 前記一次粒子の加熱時または冷却後、帯電制御剤を含む組成物を加え、その際、樹脂を溶解または膨潤する液体を添加することを特徴とする前記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0038】(12) 前記一次粒子を、(a) 水が含まれる液体中に分散するゾーン、(b) 該分散液を流動させながら加熱するゾーン、(c) 離型剤組成物及び/又は帯電制御剤組成物を粒子表面に固着させるゾーン、(d) 得られた粒子分散液を洗浄、乾燥するゾーンを備えた連続式処理工程からなることを特徴とする前記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0039】(13) 前記一次粒子を水が含まれる液体中に分散した後、加圧下で加熱し、冷却することを特徴とする前記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0040】(14) 少なくとも樹脂と流動化剤を含む不定形の一次粒子を用意し、該粒子を分散剤の存在下、樹脂を溶解しない液体中に分散した後、加熱することを特徴とする前記(9)に記載の重合体粒子の製造方法。

【0041】更に、本発明には以下の(15)～(25)の態様が含まれる。

【0042】(15) 一次粒子が流動化剤を含有することを特徴とする上記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0043】(16) 樹脂を溶解しない液体が界面活性剤、無機分散剤、高分子保護コロイドの少なくとも一つを含有することを特徴とする上記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0044】(17) 一次粒子が磁性粉を含有すること

を特徴とする上記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0045】(18) 帯電制御剤を含む組成物が水により希釈可能な帯電制御剤を溶解する有機溶剤を含むことを特徴とする上記(12)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0046】(19) 一次粒子がその表面に帯電制御剤が付着していることを特徴とする上記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

10 【0047】(20) 分散、加熱または冷却の各工程の後に分級し、粒子径分布を整えることを特徴とする上記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0048】(21) 分級された製品となる粒子以外の成分を用いて、一次粒子を製造することを特徴とする上記(20)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0049】(22) 分級された製品となる粒子以外の成分を凝集、粗大化して回収したもの用いて一次粒子を製造することを特徴とする上記(20)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

20 【0050】(23) 分級された製品となる粒子以外の成分の未乾燥を用いて一次粒子を製造することを特徴とする上記(19)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0051】(24) 分級された微粒子成分を凝集、合一させ粒子径分布を整え、製品とすることを特徴とする上記(19)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0052】(25) 一次粒子を水が含まれる液体中に分散した後、加熱前または加熱時に微粒子成分を凝集、合一させ粒子径分布を整えることを特徴とする上記(9)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

30 【0053】以下、本発明にかかるトナーについて説明する。

【0054】本発明は、少なくとも、樹脂、着色剤、流動化剤とからなるトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーにおいて、揮発性有機物成分が100ppm以下であり、平均球形度が100から150であることにより、本発明の第一の課題である、できた画像の転写率が高く、文字抜けがなく、そしてトナー単体として臭いのなく、また高温下で保存性のよい(ブロッキングしない)ことを特徴とする電子写真用トナーが得られる。

40 【0055】残留モノマーや残存溶媒などの有機物揮発成分はトナーの高温度下での保存性(トナーブロッキング性)や帯電性、保存時や定着時の異臭、またトナーそのものの人体への安全性に影響があり、トナーに含まれる量として重量分率で100ppm以下が適当である。

【0056】そして、揮発性有機物成分が100ppmより大きいとトナー単体の臭いがひどくなり、また保存性が悪くなる。

【0057】平均球形度は100～150の範囲の、特に100～120のトナーであれば現像装置内部での粉碎を受けにくく、転写効率が高く、文字抜けのない高品質

位の画像を与える。

【0058】平均球形度が150より大きいと、転写時の文字抜けが激しくなる傾向にある。

【0059】有機溶剂量と平均球形度との関係については、トナーの形状が球状に近い時すなわち平均球形度が100に近ければ、トナーの揮発性有機成分の量が多い場合でも、トナーの保存性（ブロッキング特性）ならびに帶電特性において大きな影響を与えない。

【0060】すなわち、粒子の形状が不定形の場合、粉体のパッキングは弱く、粒子同士の接触確率も低いため、たとえ揮発性有機成分がかなり残っていたとしても、高温保存下にトナー同士が接着して凝集することは少なく、またキャリアや現像装置との接触頻度や接触面積も小さいため、帶電性への影響は少ないからである。

【0061】有機溶剤を、簡便に検出するにはガスクロマトグラフィーを用いればよく、トナーを適当な溶剤に溶解させた後にカラムで分離した成分や、トナーそのものから揮発する成分を標準サンプルから検出される量と比較、定量化すればよい。

【0062】具体的には、H.P.社製ガスクロマトグラフィー5890シリーズによりヒューズドシリカキャビラリーカラムと検出器にはFIDを用いて、昇温法で内部標準を使って測定する。

【0063】内部標準としては目的物の沸点、極性が近いものが望ましい。具体的にはエチルベンゼンやシクロペンタノールなどが用いられる。

【0064】平均球形度は、下記計算式で与えられる。

【0065】球形度 =  $25 \pi L^2 / S$

ここで、Lは粒子の投影像における最大長、Sは粒子の投影面積を表わす。

【0066】平均球形度が100に近づくほど球形に近くなる。

【0067】具体的には、走査型電子顕微鏡で観察された任意に選択された、多数のトナー粒子の形状を、画像処理解析装置イメージアナライザ LUZEX III（日本レギュレーター社製）により評価すればよい。

【0068】更に、流動化剤がトナー粒子表面以外に実質的に存在しないことより、本発明の第二の課題である複写機内における感光体の損傷が少なくなる。

【0069】流動化剤は、通常トナーから脱離したり、トナーに付着していないで浮遊しているが、これがトナー表面以外に存在すると、感光体やキャリアを汚染したり、感光体を傷つけたり、クリーニングブレードを磨耗させることとして画像品質を低下させることとなるからである。

【0070】具体的には、一次粒子に付着している流動化剤のみをトナー粒子表面に固着させ、脱離しないようにすることにより流動化剤はトナー表面以外に実質的に存在しなくなる。

【0071】流動化剤は、通常トナーから脱離したり、

トナーに付着していないで浮遊している。

【0072】このような脱離したり浮遊したりしている流動化剤は、簡便には走査型電子顕微鏡で観察することによって確認できるが、より正確にはトナーを溶解しない液体中にトナーを分散させた後に、トナーと液体を分離し、液体中に含まれる脱離した流動化剤を定量すればよい。定量にはその液体の濁度を測定する方法、液体中に含まれる固体の無機元素や有機元素を検出する方法などがある。

10 【0073】更に、トナー粒子内部にボイドが存在しないことにより、本発明の第一の課題である画像転写性の向上並びに第三の課題である画像かぶりが改善される。

【0074】それは、トナー粒子内部にボイドがなければ現像部や機械内部で壊れにくくなり、画像の転写性とトナー粒子のつぶれによる画像かぶりがなくなるためである。

【0075】トナー内部の状態は、トナーを樹脂に包埋し、超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡によって必要ならばオスミウムやルテニウムによる染色を行って観察することによって判断できる。

【0076】もちろんトナー内部にボイド（空洞）が存在すれば、コントラスト差によってすぐにその存在を知ることができる。

【0077】更に、トナー粒子表面に樹脂以外の構成成分が存在しないことにより、本発明の第二の課題である複写機内における感光体の損傷が少なくなる。

【0078】トナーを混練後、粉碎して製造する場合、粉碎された粒子表面には着色剤、磁性体、帶電制御剤、離型剤などが露出している場合が多く、これらトナー構成成分は、現像ユニット内部での搅拌により粒子から脱離、落下して装置や感光体、キャリアなどを汚染する可能性があるからである。

【0079】更に、帶電制御剤をトナー粒子表面に固着させることにより、更に本発明の第二の課題である複写機内における感光体の損傷が少なくなる。

【0080】帶電制御剤は、トナー構成成分においてその添加量は微量であるが、現像ユニット内部での搅拌により粒子から脱離、落下して装置や感光体、キャリアなどを汚染しやすいからである。

40 【0081】帶電制御剤の存在は、走査型電子顕微鏡で観察することによって確認できる。そしてフルカラートナーを製造する場合、得られるトナーの軟化温度が50℃以上で、流出開始温度が110℃以下であることにより良好なカラー画像を得ることができる。

【0082】平滑性が高く、光沢のある高品位のフルカラートナー画像を得るためにトナーは素早く溶融し、加熱ローラーによって均一に延展される必要があり、前記の溶融特性を有するトナーが必要となる。

【0083】また、そのプランジャーの降下速度、すなわちトナーのノズルからの流出速度によってハーゲンボ

アズィユの法則を用いて、溶融粘度が温度の関数として求められるが、トナーが紙等の定着媒体上で、加熱ローラーによって均一に延展されるためには、流出開始温度を10°C過ぎて、溶融を始めた時の粘度が5000Pa・s以下であることが望ましい。

【0084】以下、本発明でかかるトナーを構成する材料について説明する。

【0085】流動化剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、0.5μm～500μmであることが好ましく、特に0.5μm～2μmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に、0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0086】このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高温度下においても流動特性や帶電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0087】帶電制御剤としてはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーパー（PR）第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。これらは一種類もしくは複数種類を組み合せて使用することが可能である。

【0088】樹脂としては、例えばスチレン系単量体、（メタ）アクリル系単量体、（メタ）アクリル酸エステ

ル系単量体から選択される少なくとも1種を必須成分として用いられる重合体で構成されていることが好ましい。

【0089】スチレン系単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フエニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げることができる。これらの単量体は単独で用いてもよいし、あるいは複数のものを組合せて用いてもよい。

【0090】アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸オウチル、アクリル酸ドテシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸-2エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-エチルエチル、アクリル酸フェニル、α-クロロアクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル類；例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸オウチル、メタクリル酸ドテシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのメタクリル酸エステル類；などを挙げができる。

【0091】中でも、トナー粒子を構成する樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一つであれば好ましい。また、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオール樹脂をトナーを構成する樹脂として用いても良い。ポリエステル樹脂を構成する多価アルコールとしてはビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールや3官能以上のアルコールとしてトリメチロールプロパン、ベンタエリスリトールなどが挙げられる。ポリエステル樹脂を構成する多価酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、50 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、グル

タル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デデカンジオン酸、3官能以上の酸成分としてはトリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。3価以上の多価アルコールや多価カルボン酸を用いれば、樹脂が架橋され、耐オフセット性に優利な場合がある。

【0092】エポキシ樹脂やポリオール樹脂としてはビスフェノールAとエピクロルヒドリンからの生成物やポリオールのグリシジルエステル型、ポリアシッドのグリシジルエステル型などを原料とした樹脂が挙げられる。

【0093】着色剤としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート、ランプブラック、ローズベンガル、これらの混合物、その他を挙げることができる。

【0094】製造されるトナーに離型性を持たせるために、製造されるトナーの中にワックスを含有させることができが好ましい。前記ワックスは、その融点が40～120℃のものであり、特に50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が高すぎるときには低温での定着性が不足する場合があり、一方融点が低すぎるとときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合がある。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度(10℃/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

【0095】本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。

【0096】定着特性向上助剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなどを挙げることができる。特に、環球法による軟化点が70～150℃のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120～150℃のポリオレフィンが好ましい。

【0097】クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソーブフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。

【0098】磁性トナーとする場合には、トナー粒子に磁性体の微粒子を含有させれば良い。斯かる磁性体としては、フェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、ニ

ッケル、コバルトなどの強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン銅アルミニウム、マンガン一銅一錫、などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム、その他を挙げることができる。磁性体は、平均粒径が0.1～1μmの微粉末の形態で均一に分散されて含有されることが好ましい。そして磁性体の含有割合は、得られるトナーの100重量部に対して、10～70重量部であることが好ましく、特に20～50重量部であることが好ましい。

【0099】一次粒子を水が含まれる液体に濡らし、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N、N-ジメチルアンモニウムペタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0100】またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができ。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグリタミン酸ジナトリウム、3-[オメガーフルオロアルキル(C6～C11)オキシ]-1-アルキル(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガーフルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタ

ンスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6～C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フローラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M

社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0101】また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、ペーフルオロアルキル(C6-C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ビリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0102】また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0103】また、高分子系保護コロイドにより一次粒子を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、スマール酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系单量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\alpha$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\alpha$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒

素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系重合体、メチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などか使用できる。

【0104】本発明のトナーは、キャリアを使用せずに単独の一成分現像剤としても使用することができるが、フェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属もしくは合金などの數十~数百 $\mu$ mの粒子や、これにスチレン樹脂、アクリル樹脂、フッ素原子を有するスチレン樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの高分子化合物をコーティングした粒子などからなるキャリアと混合し、二成分現像剤として使用することもできる。

【0105】以下、本発明のトナーについての製造方法を説明する。

【0106】水中で粒子を製造する、懸濁重合や溶液乳化分散方式によると親水性の構成成分は水と粒子界面に移動し、従来技術の説明において記載した通りトナー特性を悪化させる。

【0107】そのため、本発明におけるトナーは一次粒子の外表面に存在する樹脂以外の構成成分を特定の条件下で熱処理などを施し、粒子の最外表面から内部へ移動させようとするものであり、トナー構成成分の脱離による悪影響を排除しようとするものである。

【0108】具体的には、次にあげる製造方法で行えば、本発明に関するトナーの性能を最大限引き出すことができる。

【0109】すなわち、  
①少なくとも樹脂と着色剤からなる一次粒子を作成してからトナーを作成する方法において、分散剤が含まれる、樹脂を溶解しない液体中に該一次粒子を分散した後、加熱し、冷却することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【0110】②トナーの軟化点近傍で加熱することを特徴とする前記①に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0111】③前記一次粒子の加熱時または冷却後、帶電制御剤を含む組成物を加え、その際、樹脂を溶解または膨潤する液体を添加することを特徴とする前記①に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0112】④前記一次粒子を、(a)水が含まれる液体中に分散するゾーン、(b)該分散液を流动させなが

ら加熱するゾーン、(c) 離型剤組成物及び/又は帶電制御剤組成物を粒子表面に固着させるゾーン、(d) 得られた粒子分散液を洗浄、乾燥するゾーンを備えた連続式処理工程からなる前記①に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0113】⑤前記一次粒子を、該粒子を水が含まれる液体中に分散した後、加圧下で加熱し、冷却することを特徴とする前記①に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【0114】⑥少なくとも樹脂と流動化剤を含む不定形の一次粒子を用意し、該粒子を分散剤の存在下、樹脂を溶解しない液体中に分散した後、加熱することを特徴とする前記①に記載の重合体粒子の製造方法、である。

【0115】これらの製造方法によれば、本発明に関するトナーの特性を最大限引き出すことができる。

【0116】本発明のプロセスは各工程の処理が短時間で行われるため連続製造処理に適している。図5に連続製造法の一例をフロー図で示す。用意された一次粒子と分散剤の含まれる形状調節用媒体は同時に混合機に供給され、混合分散される。得られた分散液は流れながら分オーダーの滞留時間で短時間の加熱による形状調節ゾーンを通過し処理が行われる。次に分級処理と洗浄処理が同時に行われ、乾燥処理ゾーンを経て製品となる。分級により除かれた微粒子、粗粒子は凝集処理、粉碎処理などを経て一次粒子にリサイクルされたり、製品化されたりすることができる。さらに処理後の形状調節用媒体はリサイクルも可能である。

#### 【0117】1. 一次粒子の用意

一次粒子としては、目的とするトナーの平均粒子径や粒度分布に近いものである方が望ましいが、あえて生産性やコストを考慮して目的とする値から離れた平均粒子径や粒度分布のものでも使用できる。樹脂中に少なくとも着色剤が分散されているものであれば製造法は問わない。

【0118】また、その形状は後の形状調節のためには、不定形のものが望ましいが、球状であってももちろん構わない。一次粒子に含まれる揮発性有機成分は後の形状調節工程又は乾燥工程で除去もできるが、できるだけ少ない方が望ましい。

#### 【0119】2. 流動化剤との混合

流動化剤は通常トナー粒子の形態が得られてから、例えば樹脂と着色剤を混練、粉碎、分級した後に得られた粉体と流動化剤の粉体同士を混合して、トナー表面に流動化剤を付着させるが、本発明では一次粒子に流動化剤を付着させたものを用意し、形状調節工程を行う。形状調節工程前に流動化剤と混合することにより形状調節工程時に一次粒子表面に付着している流動化剤を固定化し、一次粒子から脱離している浮遊の流動化剤も固定化することができる。流動化剤は形状調節時の一次粒子同士の凝集防止にも重要な役割を発揮する。流動化剤は一次粒

子に対して2重量%以下で十分にその効果を発揮する。あまり多すぎても、本発明の趣旨であるトナー表面に存在する以外の流動化剤はなくす事に反することになり、好ましくない。

#### 【0120】3. 形状調節用媒体との混合（分散剤存在下）

流動化剤と混合された一次粒子を形状調節用媒体と混合し、分散させる。ここで形状調節用媒体とは、一次粒子を構成する樹脂を溶解しない液体を指すが、一次粒子を構成する樹脂を膨潤または溶解するような有機溶剤との混合液体でも良い。形状調節用媒体としては水、水と希釈可能なメタノール、エタノールなどのアルコール系やアセトンなどのケトン系、ベンゼン、トルエンなどの芳香族系、n-ヘキサンなどのパラフィン系炭化水素、その他ハロゲン系炭化水素又は水と上述の有機溶媒との混合物なども用いることができる。黒トナーでは、有機溶剤を添加するとよい。一次粒子を構成する樹脂を膨潤または溶解するような混合液体を使うと、形状調節時一次粒子が分散し易くなったり、加熱温度を下げることができますが、あまり大量に用いると乾燥時に時間とエネルギーが必要となり本発明の趣旨に反し好ましくない。

【0121】形状調節用媒体には、一次粒子が液体に濡れて、一次粒子が個々に液体中に分離して存在させるために分散剤を共存させることが必要である。分散剤はあらかじめ形状調節用媒体中に溶解、分散させておくことが望ましい。

#### 【0122】4. 形状調節（凝集させる場合も含む）

一次粒子を分散剤の含まれる液体に添加し、完全に濡れて分散するまで攪拌などの混合操作をおこなう。その後好ましくは一次粒子が沈殿、浮上しないようなゆるやかな攪拌と共に、樹脂の軟化点近傍の温度で加熱することにより、形状の調節を行う。加熱は目標温度に達してから5分間以上行うのが好ましい。形状は加熱時間と加熱温度によって決定されるが加熱時間を長くしても、設定温度が低ければ望む形状は得られない。

【0123】また、一次粒子に微粒子が多く含まれ、望む粒度分布とは異なる場合、微粒子成分を選択して液中で不安定化させ凝集させた後に融着させ粒度分布を整えることができる。例えば、凝集に必要な適度な温度、機械的なエネルギー、イオン的な静電気力、溶剤による膨潤による接着力などを利用することができる。

#### 【0124】5. 帯電制御剤の添加

もしも、このような加熱などの粒子形状調節処理によってトナー構成成分がトナー粒子内部に移動することによって、摩擦帶電性が不足する場合にはトナー表面に帶電制御剤を付着、固定化することによってその特性を補うことができる。トナー表面に帶電制御剤を付着、固定化するには例えば次のような方法をとることができる。

【0125】(1) 一次粒子と帶電制御剤を乾式で混合することによってその表面に帶電制御剤を付着させ、そ

の後液中で粒子形状調節処理を施し、粒子表面で固定化する方法。

【0126】(2) 一次粒子を水が含まれる液体に分散した後、もしくは加熱処理をした後に帶電制御剤が含まれる組成物と混合し、その後の工程を行うことによって粒子表面で固定化する方法。その際、一次粒子を構成する樹脂を溶解、または膨潤する液体を存在させ、さらに固定化を進めることもできる。帶電制御剤が含まれる組成物には形状調節用媒体により希釈可能な帶電制御剤を溶解する液体を含ませ、一次粒子分散液と混合した際に析出して微細化するようにし向けることもできる。

【0127】6. 冷却（樹脂の軟化点以下好ましくは室温まで冷却する）

7. 分級（微粒子のリサイクル、再練り、凝集トナー化）

一次粒子の粒度分布が広く、その粒度分布を保って形状調節処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び一次粒子の形成に用いることができる。また、一次粒子を樹脂と顔料などを混練して製造する場合、微粒子、または粗粒子を同時に混練処理することもできる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

【0128】分離された微粒子のみを形状調節の際に凝集させた方法により製品粒径に変化させて、収率を上げることもできる。

【0129】8. 洗浄

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。その他得られた粒子に付着している分散剤は、酸ーアルカリ処理や、酵素による分解などの操作によつても除去できる。

【0130】9. 乾燥

本発明によるトナーは有機物の揮発分が非常に少ないため、その乾燥は水分のみを除去する事によりトナーが得られる。スプレイドライナー、ベルトドライナー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0131】10. 表面処理

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帶電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合

物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼイションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0132】図1～4は、本発明の一例である、粉碎、液中球形化法における粒子の形状変化を示す顕微鏡写真より得られた粒子形態である。図1～4は500倍であり、図中のスケールは1目盛3μmである。図1は粉碎粒子の水分散後のものであり、粒子は角張っている。図2は60℃における粒子形態であり、やや粒子の角が丸くなっている。図3は65℃における粒子形態であり、かなり粒子の角が丸くなっている。図4は70℃における粒子形態であり、完全に球形粒子になっている。

【0133】

【発明の実施の形態】以下実施例、比較例をあげて本発明についてさらに詳細に述べる。当然ながら、本実施例は本発明の一部を示したにすぎず、本実施例により本発明の範囲が限定されることはない。

【0134】A. トナーの作成

実施例1

一部架橋をしたスチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体100重量部、カーボンブラック10重量部、ジ-*t*-ブチルサリチル酸亜鉛3重量部、低分子量ポリブロピレン5重量部のすべての粉体を混合し、2本ロール混練装置により加熱混練分散をして冷却の後、混練物を粗粉碎した。得られた粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、風力分級機により微粒子部分を除き、得られた粉体100重量部とこれに対して疎水性シリカ0.5重量部とをミキサーにより混合することにより一次粒子を得た。

【0135】部分ケン化ポリビニルアルコールの1重量%濃度のイオン交換水100重量部に一次粒子25重量部を攪拌しながら加え、そのまま10分間攪拌を続行した。10分後、一次粒子が完全に水溶液に濡れたのを目視で確認し、一次粒子がそれそれ分離して分散していることを光学顕微鏡によつても確認した。攪拌しながら、容器の外側から温水により加熱することにより内部温度を85℃に上昇させ、そのまま10分間維持した後、20℃まで冷却した。得られた分散液を遠心沈降分離、上澄み除去、さらに除去した上澄みと同量のイオン交換水による再分散するという操作を3回繰り返すことにより精製し、吸引ろ過の後、40℃のオーブン中で恒量となるまで乾燥処理を行つた。得られた粉体をミキサーにより解碎することによりトナーaを得た。

【0136】実施例2

疎水性シリカによる混合を行わない他は実施例1と同様に一次粒子を作成した。その後の工程は、40℃のオ

ブン中で恒量となるまでの乾燥処理までは実施例1と同様に行い、得られた乾燥粉体100重量部に対して0.5重量部の疎水性シリカをミキサーにより混合することによりトナーbを得た。

【0137】実施例3

実施例1と同様に一次粒子を作成した。その後の処理は加熱時間と温度を90℃、20分間に変更した以外は実施例1と同様に行いトナーcを得た。

【0138】実施例4

実施例1と同様に一次粒子を作成した。その後の処理は加熱時間と温度を85℃で20分間に変更した以外は実施例1と同様に行いトナーdを得た。

【0139】実施例5

一部架橋されているポリエステル樹脂50重量部、酸化鉄の磁性体粉末50重量部、ジーt-ブチルサリチル酸亜鉛3重量部、パラフィンワックス5重量部の粉体を混合し、2本ロール混練装置により加熱混練分散をして冷却の後、混練物を粗粉碎した。得られた粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、風力分級機により微粒子部分を除き、得られた粉体100重量部に対して0.5重量部の疎水性シリカをミキサーにより混合することにより一次粒子を得た。

【0140】ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの0.3重量%濃度のイオン交換水100重量部に一次粒子30重量部を攪拌しながら加え、そのまま15分間攪拌を続行した。15分後、一次粒子が完全に水溶液に濡れたのを目視で確認し、一次粒子がそれそれ分離して分散していることを光学顕微鏡によても確認した。一次粒子が沈殿しないように攪拌しながら、容器の外側から温水により加熱することにより内部温度を80℃に上昇させ、そのまま10分間維持した後、20℃まで冷却した。得られた分散液を遠心沈降分離、上澄み除去、さらに除去した上澄みと同量のイオン交換水による再分散するという操作を3回繰り返すことにより精製し、吸引ろ過の後、40℃のオーブン中で恒量となるまで乾燥処理を行った。得られた粉体をミキサーにより解碎することによりトナーeを得た。

【0141】実施例6

一部架橋したステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック10重量部、低分子量ポリプロピレン5重量部のすべての粉体を混合し、2本ロール混練装置により加熱混練分散をして冷却の後、混練物を粗粉碎した。得られた粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、風力分級機により微粒子部分を除き、得られた粉体100重量部と疎水性シリカ0.5重量部とジーt-ブチルサリチル酸亜鉛0.3重量部をミキサーにより混合することにより一次粒子を得た。その後の処理は加熱時間を実施例1と同様に行い本発明のトナーを得た。

【0142】実施例7

テレフタル酸とビスフェノールAポリオキシエチレン付

加物の重縮合ポリエステル樹脂100重量部、銅フタロシアニン顔料3重量部、ジーt-ブチルサリチル酸亜鉛3重量部、のすべての粉体を混合し、3本ロール混練装置により加熱混練分散をして冷却の後、混練物を粗粉碎した。得られた粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、風力分級機により微粒子部分を除き、得られた粉体100重量部とこれに対して疎水性シリカ0.8重量部とをミキサーにより混合することにより一次粒子を得た。

【0143】テウリル硫酸ナトリウムの0.1重量%濃度のイオン交換水100重量部に一次粒子40重量部を攪拌しながら加え、そのまま10分間攪拌を続行した。10分後、一次粒子が完全に水溶液に濡れたのを月視で確認し、一次粒子がそれそれ分離して分散していることを光学顕微鏡によても確認した。攪拌しながら、容器の外側から温水により加熱することにより内部温度を70℃に上昇させ、そのまま15分間維持した後、20℃まで冷却した。得られた分散液を遠心沈降分離、上澄み除去、さらに除去した上澄みと同量のイオン交換水による再分散するという操作を3回繰り返すことにより精製し、吸引ろ過の後、35℃のオーブン中で恒量となるまで乾燥処理を行った。得られた粉体をミキサーにより解碎することによりトナーgを得た。

【0144】実施例8

ビスフェノールA、p-クミルフェノールアルキレンオキサイド変性エポキシ樹脂の縮合物（軟化点70℃、流出開始点90℃）を用いた他は実施例7と同様にトナーhを製造した。

【0145】実施例9

テレフタル酸、ビスフェノールAのポリプロピレンオキサイド付加物の重縮合ポリエステル樹脂（軟化点75℃、流出開始点100℃、85℃での溶融粘度4000Pa·s）を用いた他は実施例7と同様にトナーiを製造した。

【0146】実施例10

加熱温度と時間を90℃で5分にした以外は実施例1と同様な方法でトナーjを製造した。

【0147】実施例11

加熱温度と時間を90℃で30分にした以外は実施例1と同様な方法でトナーkを製造した。

【0148】実施例12

ジーt-ブチルサリチル酸亜鉛を用いないで、実施例6と同様な方法で一次粒子を得た。部分ケン化ポリビニルアルコールの1重量%濃度のイオン交換水100重量部に、一次粒子を25重量部分散させ、85℃まで昇温した。その後、ジーt-ブチルサリチル酸亜鉛5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5重量部、イオン交換水94.5重量部を24時間ボールミル分散し、得られた分散液1.5重量部及びアセトン10重量部を加え、そのまま10分攪拌した後に冷却した。その後実施例1と同様に洗浄、乾燥することによりトナー1

を得た。

【0149】実施例13

実施例12におけるジ-*t*-ブチルサリチル酸亜鉛のボールミル分散液を加えずに同様な加熱処理を行い、実施例1と同様な洗浄操作を行った。得られた洗浄後の分散液に（即ち固液分離操作を3回繰り返したもの）ジ-*t*-ブチルサリチル酸亜鉛の1重量%メタノール溶液を7.5重量部加え攪拌後スプレードライヤー（ヤマト科学社製）にて乾燥することにより、トナー<sub>m</sub>を得た。

【0150】実施例14

実施例1と同様の材料をジェットミルにより粉碎し、分級は行なわずに未分級品100重量部をこれに対して疎水性シリカ0.5重量部をミキサーにより混合することにより一次粒子を得た。水中での加熱処理は実施例1と同様に行なったが、得られた処理後の分散液は遠心沈降させた沈殿部の粒子径分布をモニターしながら微粒子部分を分級除去しながら洗浄する同時操作を繰り返し、実施例1のトナーと同様な粒度分布を有するように調節した。得られた分散液は吸引濾過の後、40℃のオーブン中で恒量となるまで乾燥処理を行いトナー<sub>n</sub>を得た。

【0151】実施例15

実施例14における遠心沈降後の上澄みを回収し高速で遠心沈降させることにより完全に固液分離した。得られた沈殿物を乾燥する事により、分級された微粒子を回収した。得られた粉末20重量部を実施例1で用いた原材料（同一重量部）と混合し、後の処理は実施例1と同様に行ってトナー<sub>o</sub>を得た。

【0152】実施例16

実施例14における遠心沈降後の上澄みを回収し、微粒子の分散液を9.5℃で1000 rpmの攪拌速度で攪拌し、凝集粗大化させた。得られた粗粒子は放置して自然沈降させ、固液分離した後乾燥した。得られた粉末20重量部を実施例1で用いた原材料（同一重量部）と混合し、後の処理は実施例1と同様に行ってトナー<sub>p</sub>を得た。

【0153】実施例17

実施例14における遠心沈降後の上澄みを回収し高速で遠心沈降させることにより完全に固液分離した。沈殿物を乾燥せずにその固形分が20重量部になるように実施例1で用いた原材料（同一重量部）と混合し混練、粉碎処理を実施した。ウェットの状態で混練されると得られた混練物が発泡状態になり、粉碎性が良好であった。水中での加熱処理は実施例1と同様に行なったが、得られた処理後の分散液は遠心沈降させた沈殿成分の粒度分布をモニターしながら分級除去と洗浄の操作を繰り返し粒度が整ったところで乾燥し、トナー<sub>q</sub>を得た。

【0154】実施例18

実施例14における一次粒子の分散媒体として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3重量%のイオン交換水溶液100重量部用いた以外は同様に処理してト

ナー<sub>A</sub>を得た。

【0155】得られた遠心沈降後の上澄みを回収し、オクチルトリメチルアンモニウムプロマイドの0.3重量%イオン交換水溶液を徐々に混合していくことにより分級された微粒子を凝集させ、トナーに必要な粒度分布とした。凝集粒子の含まれる分散液を実施例1と同様な条件で加熱、洗浄、乾燥することによりトナー<sub>B</sub>を得、先に得られていた分級されたトナー<sub>A</sub>とトナー<sub>B</sub>を混合し、粉碎上がりの一次粒子を損失なくトナー<sub>r</sub>として得た。

【0156】実施例19

実施例1で用いた一次粒子を供給するフィーダーと実施例1における形状調節用媒体を供給するポンプを備えた100リットルの分散タンクに分散媒体60kgと一次粒子25kgを供給し、攪拌して分散させた。得られた分散液を定量ポンプを用いて外側から加熱できるパイプ中を流しながら加熱ゾーンに51/m inの速度で供給した。加熱ゾーンを通過する時間は10分であった。また加熱ゾーンに入って、1分後には液温は85℃に上昇し、その温度を保ったままで流れているのを確認した。

【0157】次に冷却ゾーンを通過させ液温を25℃まで冷却した後に、液体サイクロンを備えた分級ゾーンを2回通過させることにより微粒子部分を除去した。

【0158】得られた分級されたスラリーを連続的にスプレードライヤーに供給し乾燥処理を行ってトナー<sub>s</sub>を得た。

【0159】実施例20

実施例14と同様な操作により未分級の一次粒子を得た。一次粒子25重量部をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの0.3%イオン交換水溶液100重量部に分散した。攪拌しながらオクチルトリメチルアンモニウムプロマイドのイオン交換水溶液0.3重量部を30重量部滴下したところで光学顕微鏡にて観察すると微粒子同士が優先的に凝集しているのが観察された。その後の加熱処理及び洗浄、乾燥は実施例1と同様に行い、粒度分布の整ったトナー<sub>t</sub>を得た。

【0160】実施例21

一部架橋をしたスチレン-*n*-ブチルメタクリレート-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体100重量部、カーボンブラック10重量部、*t*-ブチルサリチル酸亜鉛3重量部、低分子量ポリプロピレン5重量部のすべての粉体を混合し、2本ロール混練装置により加熱混練分散をして冷却の後、混練物を粗粉碎した。得られた粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、風力分級機により微粒子部分を除き、得られた粉体100重量部とこれに対して疎水性シリカ0.5重量部とをミキサーにより混合することにより一次粒子を得た。この一次粒子の軟化点は95℃、流出開始点は145℃であった。

【0161】攪拌機を備えた加圧容器にポリエチレンリコール1重量%濃度のイオン交換水100重量部に上

記一次粒子20重量部を攪拌しながら加え、そのまま10分間攪拌を続行した。10分後、一次粒子が完全に水溶液に濡れたのを目視で確認し、一次粒子がそれぞれ分離して分散していることを光学顕微鏡によつても確認した。攪拌しながら、容器の外側から油媒体により加熱して内部温度を105℃に上昇させ、そのまま10分間維持した後、20℃まで冷却した。得られた分散液を遠心沈降分離、上澄み除去、さらに除去した上澄みと同量のイオン交換水による再分散するという操作を3回繰り返すことにより精製し、吸引ろ過の後、40℃のオーブン中で恒量となるまで乾燥処理を行つた。得られた粉体をミキサーにより解碎することによりトナーを得た。

【0162】比較例1

下記の混合物をボールミル分散装置により20時間分散した。

【0163】

|                |        |
|----------------|--------|
| スチレン           | 70重量部  |
| n-ブチルメタクリレート   | 30重量部  |
| ジビニルベンゼン       | 0.5重量部 |
| カーボンブラック       | 10重量部  |
| 低分子量ポリプロピレン    | 5重量部   |
| ジーt-ブチルサリチル酸亜鉛 | 3重量部   |

得られた分散物に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1重量部を加え攪拌溶解させた。これら混合物をセパラブルフラスコ中で、リン酸三カルシウムが9重量部含まれる、部分ケン化ポリビニルアルコールの1重量%水溶液300重量部に投入し、ホモジナイザーによって分散懸濁した後に、窒素雰囲気下でゆっくりと攪拌しながら70℃、20時間重合を行つた。

【0164】得られた分散液を遠心沈降分離、上澄み除去、さらに除去した上澄みと同量のイオン交換水による再分散するという操作を3回繰り返すことにより精製し、吸引ろ過の後、40℃の減圧乾燥機中で恒量となるまで24時間乾燥処理を行つた。

【0165】得られた粉体100重量部とこれに対して疎水性シリカ0.5重量部とをミキサーにより混合することによりトナー1を得た。

【0166】比較例2

実施例1で用いた、一部架橋をしたスチレン-アクリル樹脂100重量部、カーボンブラック10重量部、ジーt-ブチルサリチル酸亜鉛3重量部、低分子量ポリプロピレン5重量部をメチルエチルケトン200重量部に投入し、ボールミル分散装置により20時間分散した。得られた分散物をセパラブルフラスコ中で、リン酸三カルシウムが18重量部含まれる、部分ケン化ポリビニルアルコールの1重量%水溶液600重量部に投入し、ホモジナイザーによって分散懸濁した後に、減圧下でメチルエチルケトンを留去した。

【0167】得られた分散液を遠心沈降分離、上澄み除去、さらに除去した上澄みと同量のイオン交換水による

再分散するという操作を3回繰り返すことにより精製し、吸引ろ過の後、40℃の減圧乾燥機中で恒量となるまで24時間乾燥処理を行つた。

【0168】得られた粉体100重量部とこれに対して疎水性シリカ0.5重量部とをミキサーにより混合することによりトナー2を得た。

【0169】比較例3

実施例1における一次粒子をそのままトナーとして用いて比較例3とした。

【0170】比較例4

実施例1における一次粒子として疎水性シリカとの混合を行わないものを用いて、実施例1と同様に形状調節媒体中での処理をおこなつた。その結果内部温度を85℃に昇温するとすぐに粒子同士の凝集、合一が始まり、10分後には一塊化してトナーは得られなかつた。

【0171】比較例5

実施例1における一次粒子と同じものを用意した。

【0172】イオン交換水100重量部に一次粒子を徐々に加え、分散しようと試みたがイオン交換水上で分離したまま全く分散できなかつた。従つてそれ以上の処理は中断した。

【0173】比較例6

形状調節処理工程を75℃で10分おこなつた以外は実施例1と同様に操作し、トナー4を製造した。

【0174】比較例7

形状調節処理工程を95℃で10分おこなつた以外は実施例1と同様に操作し、トナーを製造したが95℃に昇温直後から粒子同士の凝集が始まり、10分加熱後には数十個単位で凝集した数十から数百μm以上の粒子が生成した。

【0175】比較例8

実施例1と全く同じ操作をした。但し形状調節工程では攪拌を行わないで静置した。使用した一時粒子の約半数は沈殿したまま容器のそこで一塊化した。

【0176】比較例9

形状調節処理工程を85℃で2分おこなつた以外は実施例1と同様に操作し、トナー5を製造した。

【0177】比較例10

実施例5の一次粒子をそのままトナーとして用い比較例40のトナー6とした。

【0178】比較例11

実施例7の一次粒子をそのままトナーとして用い比較例11のトナー7とした。

【0179】比較例12

実施例14と同様の一次粒子を用いて同様の形状調節処理を施し、粒子分散液を得た。しかし、その後の処理は高速で遠心分離することにより完全に沈降させ上澄みを除き、除いた上澄みと同量のイオン交換水を加え、再分散して洗浄する操作を3回くりかえすことにより粒子を精製した。その後吸引濾過の後、40℃のオーブンで恒

量となるまで乾燥処理を行いトナー8を得た。

【0180】比較例13

加压容器を用いないで、実施例21と同様の操作をしてトナー9を得た。油浴の温度を120℃まで上げたが、フラスコ内部温度は還流された水により冷却を受け、95℃までしか達しなかった。

【0181】比較例14

実施例 19 で行った連続処理装置により、加熱ゾーンの滞留時間を 2 分で行った以外は実施例 19 と同様な操作を経てトナーを得た。

### 【0182】B. 評価

実施例および比較例で作成したトナー単体及びそれにより形成した画像等について (1) トナー単体ならびに (2) 画像形成後について以下の評価を行った。なお、既に述べた評価方法についての説明は割愛する。

### 【0183】 (1) トナー単体としての評価

- ・揮発性有機溶剤量
- ・平均球形度
- ・軟化点

高架式フローテスター（島津製作所製）を用いてプランジャーによる  $10 \text{ kg/cm}^3$  の加重下及び  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度の加熱条件で、シリンダー内のサンプル（約  $1 \text{ cm}^3$  を直径  $0.5 \text{ mm}$ ）長さ  $1 \text{ mm}$  のノズルより押出した時、プランジャーが次第に下し、サンプルが圧

縮されてシリンダー内の空隙が消失し、外観上、1個の均一な透明体又は相となる温度である。

【0184】·流出開始点

上記条件下で、サンプルが均一な透明体又は相となってプランジャーの位置に明瞭な変動がなくなってから、ノズルよりトナーが押し出され、再びプランジャーが降下し始める時の温度である。

〔0185〕・軟化点+10℃での粘度

- ・トナー粒子内部のボイドの有無
- ・トナー粒子表面の帶電制御剤の様子
- ・トナーの臭い

密栓した容器にトナーを入れ、50℃24時間保存した後に、無作為に選んだ試験者10人による官能検査（容器内の臭いを、1)臭わない、2)若干有り、3)有り、の3段階で判定してもらうことにより評価する）。

### 【0186】・トナーの高温保存性（ブロッキング性）

スクリューバイアル等の容器にトナーを充填し、50℃で24時間保存する。保存後のトナー表面の固さを上部より落下させた試験針の進入深さを測定し、高温度での保存性の代用特性とする。

【0187】その結果を表1にまとめた

[0188]

30

| トナー          | 揮発成分<br>(ppm) | 平均球形度<br>(%) | 軟化点<br>(℃) | 流出開始点<br>(℃) | ボイド<br>率 | 軟化点+10℃での<br>トナーの<br>臭い<br>(p.a.・s) | 保存性  |
|--------------|---------------|--------------|------------|--------------|----------|-------------------------------------|------|
| 実施例1 トナーa    | 3.0           | 1.35         | 8.3        | 1.35         | 無し       | 9.500                               | 良好   |
| 実施例2 トナーb    | 3.0           | 1.35         | 8.3        | 1.30         | 無し       | 9.500                               | 良好   |
| 実施例3 トナーc    | 3.0           | 1.30         | 8.3        | 1.29         | 無し       | 9.500                               | 良好   |
| 実施例4 トナーd    | 2.5           | 1.15         | 8.2        | 1.28         | 無し       | 9.300                               | 良好   |
| 実施例5 トナーe    | 2.0           | 1.25         | 8.8        | 1.23         | 無し       | 1.2000                              | 良好   |
| 実施例6 トナーf    | 3.0           | 1.35         | 8.3        | 1.30         | 無し       | 9.500                               | 良好   |
| 実施例7 トナーg    | 2.0           | 1.10         | 7.0        | 1.15         | 無し       | 6.500                               | 良好   |
| 実施例8 トナーh    | 1.5           | 1.13         | 7.0        | 1.90         | 無し       | 6.000                               | 良好   |
| 実施例9 トナーi    | 3.0           | 1.08         | 7.5        | 1.00         | 無し       | 4.000                               | 良好   |
| 実施例10 トナーj   | 3.6           | 1.45         | 8.4        | 1.31         | 無し       | 9.700                               | 良好   |
| 実施例11 トナーk   | 3.0           | 1.05         | 8.4        | 1.31         | 無し       | 9.700                               | 良好   |
| 実施例12 トナーl   | 3.5           | 1.34         | 8.0        | 1.28         | 無し       | 9.000                               | 良好   |
| 実施例13 トナーm   | 3.4           | 1.34         | 8.1        | 1.29         | 無し       | 9.200                               | 良好   |
| 実施例14 トナーn   | 4.0           | 1.31         | 8.2        | 1.29         | 無し       | 9.800                               | 良好   |
| 実施例15 トナーo   | 3.8           | 1.28         | 8.2        | 1.29         | 無し       | 9.800                               | 良好   |
| 実施例16 トナーp   | 4.1           | 1.40         | 8.0        | 1.30         | 無し       | 9.000                               | 良好   |
| 実施例17 トナーq   | 4.0           | 1.35         | 8.2        | 1.31         | 無し       | 8.200                               | 良好   |
| 実施例18 トナーr   | 3.9           | 1.31         | 7.9        | 1.29         | 無し       | 8.900                               | 良好   |
| 実施例19 トナー s  | 3.1           | 1.40         | 8.3        | 1.30         | 無し       | 9.500                               | 良好   |
| 実施例20 トナー t  | 2.9           | 1.34         | 8.2        | 1.31         | 無し       | 9.400                               | 良好   |
| 比較例21 トナー u  | 1.5           | 1.18         | 9.5        | 1.45         | 無し       | 1.0200                              | 良好   |
| 比較例22 トナー v  | 2.500         | 1.03         | 8.0        | 1.30         | 無し       | 9.000                               | 良好   |
| 比較例23 トナー w  | 5.100         | 1.01         | 8.5        | 1.32         | 多數       | 9.100                               | 悪い   |
| 比較例24 トナー x  | 6.0           | 2.40         | 8.4        | 1.30         | 無し       | 9.500                               | 若干悪い |
| 比較例5 トナー y   | 5.5           | 1.80         | 8.3        | 1.30         | 無し       | 9.400                               | 若干悪い |
| 比較例6 トナー z   | 5.5           | 1.80         | 8.3        | 1.30         | 無し       | 9.400                               | 若干悪い |
| 比較例7 トナー aa  | 5.5           | 1.80         | 8.3        | 1.30         | 無し       | 9.400                               | 若干悪い |
| 比較例8 トナー bb  | 6.3           | 1.90         | 8.4        | 1.30         | 無し       | 9.400                               | 若干悪い |
| 比較例9 トナー cc  | 7.0           | 2.40         | 9.0        | 1.23         | 無し       | 1.3000                              | 若干悪い |
| 比較例10 トナー dd | 3.0           | 2.05         | 7.0        | 1.15         | 無し       | 6.500                               | 若干悪い |
| 比較例11 トナー ee | 5.0           | 1.28         | 8.3        | 1.30         | 無し       | 9.400                               | 若干悪い |
| 比較例12 トナー ff | 1.50          | 1.80         | 9.5        | 1.45         | 無し       | 1.0000                              | 若干悪い |
| 比較例13 トナー gg | 4.0           | 2.00         | 8.4        | 1.28         | 無し       | 9.100                               | 若干悪い |

## 【0189】(2) 画像形成後の評価

画像は、磁性トナーであるトナーfは(株)リコー製イマジオMF150でカラートナーであるトナーg, h, iについては(株)リコー製プリテール550にてその他のトナーについては(株)リコー製イマジオDA250を用いて10000枚出力して以下の特性について評価を行った

なお、キャリアについては100μmのフェライト粒子にシリコン樹脂をコーティングした後に架橋させたものを用いた。

## 【0190】・転写率

印字試験後に、転写工程中に装置を停止して感光体もしくは中間転写体を取り出し、転写前と転写後のトナー量

を粘着テープによりサンプリングして下記式により求めている。

40 【0191】転写率 = (1 - (転写残のトナー量) / 転写前のトナー量) × 100 (%)

## ・文字抜け

印字試験後の画像を目視にて観察することにより行っている。

【0192】評価は段階見本と比較して行う。5段階であり値が大きいほど文字抜けしていない。2以下は実用に耐えない。

## 【0193】・感光体の損傷

印字試験後の感光体を取り出して、その表面の感光層を電子顕微鏡により確認すればよい。

## 【0194】・画像かぶり

印字試験後の非画像部を目視とルーペにより観察し、トナーが付着しているか否かを観察する。

## 【0195】・キャリア汚染

赤外線分光装置により帶電制御剤がキャリアに付着して

表 2

|       | トナー    | 評価P P C | 転写率 | 文字部<br>転写抜け | 感光体損傷 | 画像かぶり       | キャリア汚染 |
|-------|--------|---------|-----|-------------|-------|-------------|--------|
| 実施例1  | トナー-a  | DA250   | 95  | 3           | なし    | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例2  | トナー-b  | DA250   | 96  | 3           | 稀に有り  | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例3  | トナー-c  | DA250   | 95  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 検出されず  |
| 実施例4  | トナー-d  | DA250   | 100 | 5           | なし    | ランニング後期より発生 | 検出されず  |
| 実施例5  | トナー-e  | MF150   | 98  | 5           | なし    | ランニング後期より発生 | 検出されず  |
| 実施例6  | トナー-f  | DA250   | 97  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 検出されず  |
| 実施例7  | トナー-g  | プリテール   | 96  | 5           | なし    | 発生せず        | 検出されず  |
| 実施例8  | トナー-h  | DA250   | 98  | 5           | なし    | ランニング後期より発生 | 検出されず  |
| 実施例9  | トナー-i  | DA250   | 99  | 5           | なし    | ランニング後期より発生 | 検出されず  |
| 実施例10 | トナー-j  | DA250   | 90  | 4           | なし    | ランニング中期より発生 | 検出されず  |
| 実施例11 | トナー-k  | DA250   | 99  | 5           | なし    | ランニング後期より発生 | 検出されず  |
| 実施例12 | トナー-l  | DA250   | 98  | 4           | なし    | 発生せず        | 検出されず  |
| 実施例13 | トナー-m  | DA250   | 99  | 4           | なし    | 発生せず        | 検出されず  |
| 実施例14 | トナー-n  | DA250   | 98  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例15 | トナー-o  | DA250   | 99  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例16 | トナー-p  | DA250   | 95  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例17 | トナー-q  | DA250   | 96  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例18 | トナー-r  | DA250   | 98  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例19 | トナー-s  | DA250   | 97  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例20 | トナー-t  | DA250   | 95  | 4           | なし    | ランニング後期より発生 | 少量検出   |
| 実施例21 | トナー-u  | DA250   | 99  | 5           | なし    | 発生せず        | 検出されず  |
| 比較例1  | トナー-1  | DA250   | 96  | 5           | やや頻繁  | ランニング初期より発生 | 明確に検出  |
| 比較例2  | トナー-2  | DA250   | 94  | 5           | やや頻繁  | ランニング初期より発生 | 明確に検出  |
| 比較例3  | トナー-3  | DA250   | 82  | 5           | やや頻繁  | ランニング中期より発生 | 明確に検出  |
| 比較例4  | トナー-4  | トナーできず  |     |             |       |             |        |
| 比較例5  | トナー-5  | “       |     |             |       |             |        |
| 比較例6  | トナー-6  | DA250   | 88  | 2           | やや頻繁  | ランニング中期より発生 | 少量検出   |
| 比較例7  | トナー-7  | トナーできず  |     |             |       |             |        |
| 比較例8  | トナー-8  | “       |     |             |       |             |        |
| 比較例9  | トナー-9  | DA250   | 83  | 1           | やや頻繁  | ランニング中期より発生 | 少量検出   |
| 比較例10 | トナー-10 | DA250   | 81  | 1           | 頻繁    | ランニング中期より発生 | 少量検出   |
| 比較例11 | トナー-11 | DA250   | 82  | 1           | やや頻繁  | ランニング中期より発生 | 少量検出   |
| 比較例12 | トナー-12 | DA250   | 71  | 1           | やや頻繁  | ランニング中期より発生 | 少量検出   |
| 比較例13 | トナー-13 | DA250   | 84  | 1           | やや頻繁  | ランニング初期より発生 | 少量検出   |
| 比較例14 | トナー-14 | DA250   | 88  | 1           | やや頻繁  | ランニング中期より発生 | 少量検出   |

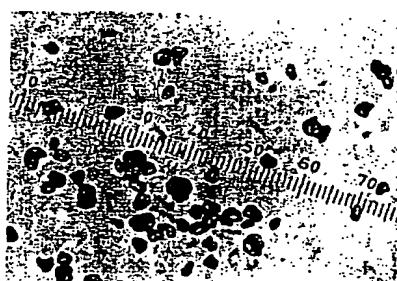
## 【0198】

【発明の効果】上記の通り、本発明によれば、トナー単体として極めて臭いが少なく保存性が良好であり、転写された画像の転写率が高く文字抜けの少ないトナーを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造法による粒子形態の変化を示す顕微鏡写真。

【図1】



30 【図2】本発明の製造法による粒子形態の変化を示す顕微鏡写真。

【図3】本発明の製造法による粒子形態の変化を示す顕微鏡写真。

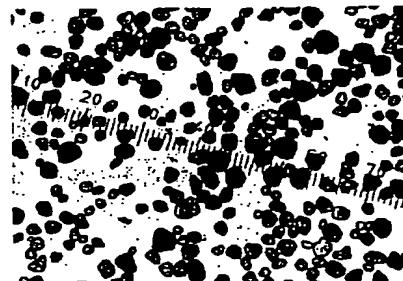
【図4】本発明の製造法による粒子形態の変化を示す顕微鏡写真。

【図5】本発明の連続製造法を示すフロー図。

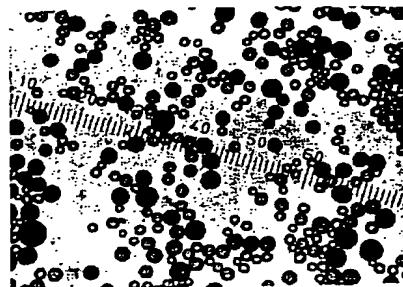
【図2】



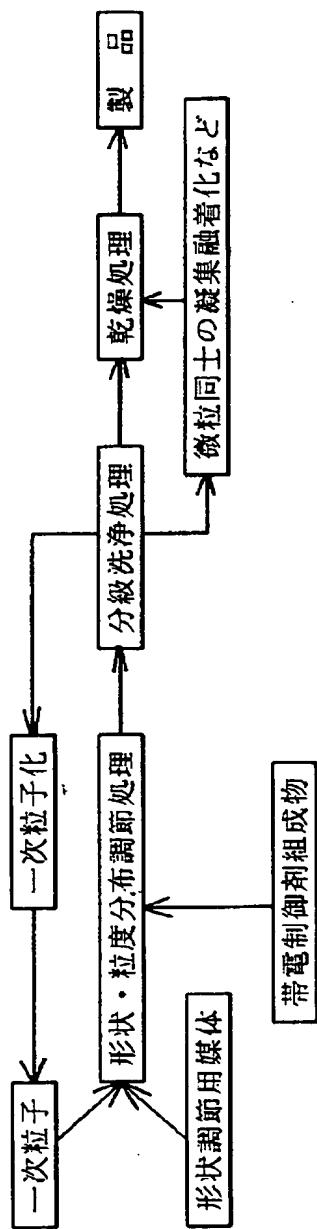
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup>

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/083 6 5  
3 7 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**